

ARAI  
17447/171

日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 4月14日

出願番号  
Application Number:

特願2000-113514

出願人  
Applicant(s):

株式会社東芝

2001年 1月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2000-3112743

【書類名】 特許願

【整理番号】 DTY99-053

【提出日】 平成12年 4月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C22C 38/00  
C22C 19/07  
C22C 28/00

【発明の名称】 磁歪材料とその製造方法、およびそれを用いた磁歪アクチュエータと磁歪センサ

【請求項の数】 21

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

【氏名】 新井 智久

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

【氏名】 山宮 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝  
横浜事業所内

【氏名】 岡村 正己

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝  
研究開発センター内

【氏名】 小林 忠彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003078

【氏名又は名称】 株式会社東芝

【代理人】

【識別番号】 100077849

【弁理士】

【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014395

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁歪材料とその製造方法、  
およびそれを用いた磁歪アクチュエータと磁歪センサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金からなり、かつ前記合金に窒素を侵入型に含有させた超磁歪材料であって、前記合金中に存在する窒素化合物に含まれる窒素量は、前記合金中の総窒素量に対する比率が0.05以下であることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項2】 前記窒素は前記合金に対して0.01～2.5質量%の範囲で含有されていることを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項3】 前記合金中に侵入型に固溶させた窒素量のばらつきが平均値の±30%以内であることを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項4】 前記窒素を含有させた後の結晶の格子定数が、前記窒素を含有させる前の結晶の格子定数より0.1%以上増大していることを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項5】 前記合金として、一方向凝固材、単結晶材、溶湯急冷材、または粉末冶金法による焼結材を用いたことを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項6】 前記合金として、等方性を有する鋳造材を用いたことを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項7】 前記合金は、

一般式： $R(T_xM_{1-x})_z$

(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素、Tは鉄、コバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素、Mは前記T元素以外の遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、 $x$ および $z$ は $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $1.4 \leq z \leq 2.5$ を満足する数である)

で実質的に表される組成を有することを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項8】 前記合金中の80体積%以上の結晶の方位が、磁界印加方向に

対して{1,1,1}もしくは{1,1,0}から±30度以内に配向していることを特徴とする、請求項5記載の超磁歪材料。

【請求項9】 前記合金の酸素含有量が20000ppm以下であることを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項10】 前記合金のフッ素および塩素の含有量が合計量で200ppm以下であることを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項11】 前記合金は水素、ホウ素、炭素、リンおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種を0.0001~3質量%の範囲で含有することを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項12】 磁歪量が200ppm以上であることを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項13】 薄膜プロセスを用いて形成した前記合金の薄膜に、窒素を含有させたことを特徴とする、請求項1記載の超磁歪材料。

【請求項14】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金を、真空中または不活性雰囲気中で熱処理する工程と、

600°C以下の温度域で、前記熱処理後の合金の結晶格子間に窒素を侵入型に含有させる窒素添加工程と

を有することを特徴とする超磁歪材料の製造方法。

【請求項15】 前記窒素添加工程により、前記合金に対して0.01~2.5質量%の範囲の窒素を含有させると共に、前記合金中に存在する窒素化合物量をそれに含まれる窒素量の総窒素量に対する比率が0.05以下となるように制御することを特徴とする、請求項14記載の超磁歪材料の製造方法。

【請求項16】 前記窒素添加工程を、窒素を含む雰囲気中にて200~600°Cの範囲の温度で、前記合金を熱処理することにより行うことを行なうことを特徴とする、請求項14記載の超磁歪材料の製造方法。

【請求項17】 前記窒素添加工程としての熱処理を、窒素雰囲気、アンモニアガスを含む雰囲気、アンモニアガスと窒素を含む雰囲気、またはシアン化物を含む雰囲気中で行なうことを特徴とする、請求項16記載の超磁歪材料の製造方法。

【請求項18】 前記窒素添加工程を、窒素を含む雰囲気中で前記合金に対してメカニカルアロイングを施すことにより行うことを特徴とする、請求項14記載の超磁歪材料の製造方法。

【請求項19】 さらに、前記窒素添加工程を実施した後の前記合金に対して、不活性雰囲気中にて200~600°Cの範囲の温度で、前記合金中の窒素分布を均質化させる熱処理を施す工程を有することを特徴とする、請求項14記載の超磁歪材料の製造方法。

【請求項20】 請求項1ないし請求項13のいずれか1項記載の超磁歪材料を具備することを特徴とする磁歪アクチュエータ。

【請求項21】 請求項1ないし請求項13のいずれか1項記載の超磁歪材料を具備することを特徴とする磁歪センサ。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気-機械変位変換デバイスなどに用いられる超磁歪材料とその製造方法、およびそれを用いた磁歪アクチュエータ、磁歪センサに関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

磁性体に外部磁界を印加した際の磁性体の変形、いわゆる磁歪を応用したデバイスとしては、変位制御アクチュエータ、磁歪センサ、磁歪フィルタ、超音波振動子、超音波遅延線などが知られている。これらの用途では、Ni基合金、Fe-Co合金、フェライトなどが、磁歪材料として用いられてきた。

##### 【0003】

近年、計測工学の進歩や精密機械分野の発展に伴い、ミクロンオーダーの微小変位制御に不可欠な変位駆動部の開発が求められている。このような変位駆動部の機構の一つとして、磁歪合金を用いた磁気-機械変位変換デバイスが有力視されている。しかし、従来の磁歪合金では変位の絶対量が不十分であり、またミクロンオーダーの精密駆動部品材料としては絶対駆動変位量のみならず、精密制御の点からも満足し得るものではなかった。

## 【0004】

上記したような要求に対して希土類-遷移金属系の磁歪合金が高磁歪材料として注目され、各所で研究されていると共に、一部実用化されている（特公昭61-3892号公報、米国特許第478,258号明細書など参照）。しかし、上記した公報などに記載されている従来の希土類-遷移金属系の磁歪合金は、キュリー温度が十分に高くはなく、例えば希土類-鉄合金は低温域では磁歪特性が低下してしまい、また希土類-コバルト合金では高温環境下での使用が困難であるというような難点を有していた。

## 【0005】

このような点に対して、例えば特開平5-51704号公報には、 $R_m T_{100-m-n} M_n$  ( $R$ はYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種、 $T$ は鉄、コバルトから選ばれる少なくとも1種、 $M$ はB、C、Nから選ばれる少なくとも1種、 $20 \leq m \leq 60$ 原子%、 $0 < n \leq 30$ 原子%) で表される超磁歪合金が記載されている。この超磁歪合金は、B、C、Nから選ばれる少なくとも1種のM元素が主相の格子中に侵入する、いわゆる侵入型元素であることを利用して、キュリー温度の向上を図ったものである。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記した特開平5-51704号公報では、希土類-遷移金属系の超磁歪合金に例えれば窒素(N)を添加する際、合金溶湯と窒素や窒素を含む気体とを接触させることで合金中に窒素を導入しているため、合金中に導入された窒素の大部分は希土類元素や鉄などと反応して窒化物を形成してしまうという問題がある。このような形態ではキュリー温度を高めることができても、生成した窒化物が磁歪特性を劣化させたり、また機械特性を低下させてしまう。

## 【0007】

すなわち、希土類-遷移金属系合金に対して、溶融状態もしくは焼結が行えるような高温で窒素を添加した場合、キュリー温度を上昇させるのに有効な侵入型で窒素を導入することが難しく、さらに窒素濃度を最適値に制御することは極めて困難である。例えば、不活性ガスで希釈した窒素を用い、かつ溶湯を十分に攪

拌しながら、窒素と溶湯を接触させることによって、合金中に窒素を添加することが可能であるが、有効に作用する窒素量はごく僅かであり、やはり添加した多くの窒素は窒化物を形成してしまい、磁歪特性の劣化や機械特性の低下原因となってしまう。希土類-遷移金属系合金を窒素雰囲気中で焼結させる場合も、同様に窒化物が生成してしまい、実用上問題がある。

#### 【0008】

最近、超磁歪合金を各種の用途に使用することが検討されており、例えば自動車用途などでは100°Cを超える環境下での使用が想定されている。しかし、従来の超磁歪合金はこのような高温環境下での使用が難しく、用途が限られていたことから、キュリー温度の向上が急務とされている。

#### 【0009】

本発明はこのような課題に対処するためになされたもので、希土類-遷移金属系合金に対して窒素を有効に侵入型で含有させることによって、良好な磁歪特性や機械特性を維持しつつ、キュリー温度を再現性よく高めることを可能にした超磁歪材料およびその製造方法を提供することを目的としており、さらにはそのような超磁歪材料を用いることによって、高温環境下での特性や信頼性を高めた磁歪アクチュエータおよび磁歪センサを提供することを目的としている。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は上記した課題に対処するために、希土類-遷移金属系の超磁歪合金への窒素の添加方法や窒素の最適濃度について種々検討した結果、600°C以下という低温環境下で窒素を添加することによって、磁歪特性に有用な結晶構造の崩壊や窒化物の生成を抑制しつつ、合金中に窒素を有効に侵入型で含有させることができ、これにより希土類-遷移金属系の超磁歪合金のキュリー温度を有效地に上昇させることができることを見出した。

#### 【0011】

本発明の超磁歪材料はこのような知見に基づいて成されたもので、請求項1に記載したように、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金からなり、かつ前記合金に窒素を侵入型に含有させた超磁歪材料であって、前記合金中に存在

する窒素化合物に含まれる窒素量は、前記合金中の総窒素量に対する比率が質量比で0.05以下であることを特徴としている。

#### 【0012】

本発明の超磁歪材料は、さらに請求項2に記載したように、前記窒素は前記合金に対して0.01~2.5質量%の範囲で含有されていることを特徴としている。この際、請求項3に記載したように、合金中に侵入型に固溶させた窒素量のばらつきを平均値の±30%以下とすることが好ましい。また、請求項4に記載したように、窒素を含有させた後の結晶の格子定数は、窒素を含有させる前の結晶の格子定数より0.1%以上増大させることが好ましい。

#### 【0013】

本発明の超磁歪材料において、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金は、特にその形態に限定されるものではなく、例えば請求項5に記載した一方向凝固材、単結晶材、溶湯急冷材、粉末冶金法による焼結材、あるいは請求項6に記載した等方性を有する鋳造材などの合金材料を使用することができる。

#### 【0014】

さらに、本発明の超磁歪材料において、請求項9に記載したように、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金の酸素含有量は20000ppm以下であることが好ましい。また、請求項10に記載したように、合金のフッ素および塩素の含有量は合計量で200ppm以下であることが好ましい。本発明の超磁歪材料においては、請求項11に記載したように、前記合金に対して水素、ホウ素、炭素、リンおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種を合計量で0.0001~3質量%の範囲で含有させててもよい。

#### 【0015】

本発明の超磁歪材料の製造方法は、請求項14に記載したように、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金を、真空中または不活性雰囲気中で熱処理する工程と、600°C以下の温度域で前記熱処理後の合金の結晶格子間に窒素を侵入型に含有させる窒素添加工程とを有することを特徴としている。本発明の超磁歪材料の製造方法は、さらに請求項15に記載したように、前記窒素添加工程により、前記合金に対して0.01~2.5質量%の範囲の窒素を含有させると共に、前記

合金中に存在する窒素化合物量をそれに含まれる窒素量の総窒素量に対する比率が0.05以下となるように制御することを特徴としている。

#### 【0016】

本発明の超磁歪材料の製造方法において、窒素添加工程は請求項16に記載したように、窒素を含む雰囲気中にて200~600℃の範囲の温度で合金を熱処理することにより行う、あるいは請求項18に記載したように、窒素を含む雰囲気中で合金に対してメカニカルアロイングを施すことにより行なうことが好ましい。

#### 【0017】

また、本発明の超磁歪材料の製造方法においては、請求項19に記載したように、窒素添加工程を実施した後の合金に対して、不活性雰囲気中にて200~600℃の範囲の温度で合金中の窒素分布を均質化させる熱処理を施す工程をさらに実施することが好ましい。その際、窒素添加工程と均質化のための熱処理工程とを交互に繰り返し行なってもよい。

#### 【0018】

多くの磁歪合金において、窒素を含有させることによりキュリー温度の上昇が見られるが、磁歪量については低下するものと増加するものとがある。特に、低下するものについては、超磁歪材料の使用環境（温度）と必要特性との兼ね合いから、窒素量を最適化する必要がある。このようなことから、窒素は温度特性と磁歪量を両立させることができ可能な量で含有させることが好ましい。例えば、窒素は合金総質量に対して0.01~2.5質量%の範囲で含有させる。

#### 【0019】

ただし、窒素含有量がたとえ最適値であっても、窒化物のような窒素化合物が多量に生成してしまった場合には、磁歪特性はもとより機械的信頼性にも問題が生じる。そこで、本発明においては窒素添加時の温度条件などを制御することによって、合金中の窒素化合物量を低減している。具体的には、超磁歪合金中に存在する窒素化合物量を、この窒素化合物に含まれる窒素量の総窒素量に対する比率が0.05以下となるように低減している。これによって、キュリー温度が高く、かつ良好な磁歪特性を有すると共に、機械的信頼性に優れる超磁歪材料を提供することが可能となる。

## 【0020】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

## 【0021】

本発明の超磁歪材料は、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金に、窒素を例えば0.01～2.5質量%の範囲で含有させたものである。ここで、超磁歪特性を示す希土類一遷移金属合金としては、遷移金属元素が少なくともFe、CoおよびNiから選ばれる1種または2種以上である合金が挙げられる。

## 【0022】

上記したような希土類一遷移金属合金の具体例としては、

一般式： $R(T_xM_{1-x})_z$

(式中、RはYを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、TはFe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種の元素を、Mは前記T元素以外の遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびzは $0.5 \leq x \leq 1$ 、 $1.4 \leq z \leq 2.5$ を満足する数である)

で実質的に表される組成を有する合金が挙げられる。

## 【0023】

希土類元素と遷移金属元素の比であるzの値は、上記したように1.4～2.5の範囲とすることが好ましい。zの値が1.4未満だと、主相となるラーベス相の割合が減少し、一方2.5を超えると異相の生成量が増大するため、磁歪特性が劣化すると共に、機械的強度が低下してしまう。zの値は1.7～2.3の範囲とすることがさらに好ましい。

## 【0024】

遷移金属元素はFe、CoおよびNiから選ばれる少なくとも1種のT元素が主要構成元素となるが、必要に応じてT元素の一部をそれ以外の遷移金属元素から選択されるM元素、具体的にはMn、Cr、Mg、Al、Ti、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Ir、B、C、P、Siなどで置換してもよい。T元素の一部をM元素で置換することによって、磁歪特性、希土類原子の磁気異方性制御、材料強度、耐食性

などを改善することができる。

## 【0025】

M元素による置換量は、T元素(Fe、CoおよびNi)の総量に対して50%以下とすることが好ましい。M元素によるT元素の置換量が50%を超えると、希土類-遷移金属系の磁歪合金の磁歪特性が劣化したり、さらにはキュリー温度が低下してしまうおそれがある。置換元素としてのM元素(遷移金属元素)には、Mn、Cr、Zn、Mo、Al、Ga、Zrなどを用いることが好ましい。また、Mn-Zn、Mn-Zr、Mn-Alなどによる複合置換としてもよい。

## 【0026】

希土類元素Rとしては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどを用いることができる。特に、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Pm、Pr、Nd、Smが好ましく、また少なくとも1種以上の組合せとして、Tb-Dy、Tb-Ho、Tb-Dy-Ho、Tb-Pr、Tb-Dy-Pr、Tb-Pr-Ho、Tb-Dy-Nd、Sm-Yb、Sm-Er、Sm-Pm、Sm-Er-Pm、Sm-Ho、Sm-Dyなどを用いることが好ましい。

## 【0027】

具体的な希土類-遷移金属合金としては、 $YFe_2$ 、 $SmFe_2$ 、 $GdFe_2$ 、 $TbFe_2$ 、 $Tb(NiFe)_2$ 、 $Tb(CoFe)_2$ 、 $DyFe_2$ 、 $HoFe_2$ 、 $ErFe_2$ 、 $TmFe_2$ 、 $Tb_aDy_{1-a}Fe_2$  ( $0 \leq a \leq 1.0$ )、 $Tb_aDy_{1-a-b}Ho_bFe_2$  ( $0 \leq a \leq 1.0$ ,  $0 \leq b \leq 1.0$ )、 $Sm_aDy_{1-a}Fe_2$  ( $0 \leq a \leq 1.0$ )、 $Sm_aHo_{1-a}Fe_2$  ( $0 \leq a \leq 1.0$ )などが挙げられる。

## 【0028】

本発明の超磁歪材料は、上記したような希土類-遷移金属系の超磁歪合金に対して、適切な量の窒素を侵入型に導入したものである。多くの磁歪合金においては、窒素を含有させることでキュリー温度の上昇が見られるが、磁歪量は低下するものと増加するものとがある。特に、磁歪量が低下するものについては、超磁歪材料の使用環境(温度など)と必要特性との兼ね合いから窒素含有量を最適化する必要がある。

## 【0029】

しかし、たとえ窒素含有量が最適化されていても、添加した窒素の多くが希土類窒化物や鉄窒化物などの窒素化合物を生成してしまった場合、キュリー温度は上昇したとしても、磁歪特性はもとより機械的信頼性にも問題が生じる。すなわち、窒素添加時の温度が高すぎると窒素化合物が生成しやすくなり、結晶構造に変化が生じて磁歪特性が劣化する。また、窒素化合物の生成量の増大や過度の窒化は内部歪の増大などを招き、これに基づいて機械的性質に悪影響が生じる。最悪の場合には、自己崩壊することもある。

## 【0030】

このようなことから、本発明の超磁歪材料ではまず超磁歪合金中に存在する窒素化合物の量を、この窒素化合物に含まれる窒素量の合金中の総窒素量に対する比率（質量比）が0.05以下となるように低減している。すなわち、窒素化合物に含まれる窒素量を合金中の総窒素量の5質量%以下としている。言い換えると、超磁歪合金に添加した総窒素量の95質量%以上の窒素を、合金母体としての希土類一遷移金属合金中に侵入型で固溶させている。

## 【0031】

上述したように、窒素化合物の生成を抑制し、添加した窒素のほとんどを合金中に侵入型で固溶させることによって、磁歪特性に有用な結晶構造の崩壊や窒素化合物の生成に伴う機械的性質の劣化を抑制しつつ、窒素添加によるキュリー温度の上昇効果を有効に得ることが可能となる。

## 【0032】

すなわち、窒素化合物に含まれる窒素量が合金中の総窒素量に対して質量比で0.05を超えると、窒素化合物の生成量に基づいて磁歪特性の低下や機械的性質の劣化を招いてしまう。生成する窒素化合物量は、それに含まれる窒素量の総窒素量に対する質量比が0.03以下となるように制御することがより好ましい。窒素の侵入型での添加には、後に詳述するように、窒素添加時の温度の低温化、具体的には600°C以下という低温環境下での窒素添加が有効である。

## 【0033】

また、超磁歪材料の窒素含有量（総窒素量）は0.01～2.5質量%の範囲とするこ

とが好ましい。窒素含有量は合金総質量に対して0.02~2.3質量%の範囲とすることがさらに好ましい。超磁歪材料の窒素含有量が0.01質量%未満であると、窒素の侵入型固溶による希土類-遷移金属合金のキュリー温度の上昇効果を十分に得ることができない。一方、窒素含有量が2.5質量%を超えると、侵入型に固溶できる限界を超えるおそれがあり、前述したように窒化物の生成量や内部歪の増大などを招いて、超磁歪材料の磁歪特性の低下や機械的性質の劣化を招くことになる。

#### 【0034】

ここで、本発明における超磁歪材料中の総窒素量は、RECO分析（不活性ガス溶融-熱伝導法）に基づいて測定した値とする。また、合金母体（希土類-遷移金属合金）中に侵入型で固溶している窒素の量は、EPMA(Electron Probe Microanalyzer)により窒素濃度（窒化物として存在する窒素量を除く）を線分析し、その平均値を指すものとする。そして、合金中に存在する窒素化合物に含まれる窒素量は、RECO分析による総窒素量からEPMAによる侵入型窒素量（合金母体中に侵入型固溶した窒素濃度の平均値）を差し引いた値とする。

#### 【0035】

本発明の超磁歪材料においては、侵入型に固溶させた窒素量（窒化物として存在する窒素量を除く窒素濃度）のばらつきを、合金全体として平均値の±30%以内とすることが好ましい。微視的に見ると表面近傍と内部、また結晶粒界近傍と結晶内部で窒素濃度に揺らぎ（ばらつき）が生じる。このような窒素濃度のばらつきは、磁歪特性に悪影響をもたらしたり、また局所的な格子歪のばらつきにより機械的信頼性を低下させることから、窒素濃度のばらつきは平均値の±30%以内とすることが好ましく、より好ましくは±25%以内である。窒素濃度のばらつきは後に詳述するように、均質化熱処理により解消することができる。

#### 【0036】

本発明の超磁歪材料において、窒素含有後の結晶の格子定数は窒素含有前の結晶の格子定数よりも0.1%以上増大していることが好ましい。窒素を侵入型に含有させた場合、結晶の格子定数に変化が生じるが、この格子定数の変化はキュリー温度の向上を図る上で少なくとも0.1%以上の増大させる必要がある。格子定数の

変化が0.1%未満の場合には、キュリー温度の上昇は極僅かであり、実用上の効果を得ることができない。

#### 【0037】

また、窒素は材料表面（合金表面）から材料内部に向けて拡散していくため、窒素添加処理の過程で窒素濃度が表面で著しく過剰になる場合があり、表面の結晶組織に異常が生じて機械的信頼性などを損うおそれがある。このような異常層は欠陥の発生場所となるため、その厚みは0.05mm以下とすることが好ましい。なお、異常層とは材料内部の平均窒素濃度に対して2倍以上の窒素濃度となっている領域を指すものとする。

#### 【0038】

さらに、本発明の超磁性材料において、希土類-遷移金属合金の酸素含有量は20000ppm以下とすることが好ましい。本発明の窒素を結晶格子間に侵入型に添加した超磁歪材料において、酸素は磁歪特性に悪影響を及ぼす不純物である。酸素は主に希土類原料、また溶解・均質化熱処理・窒素添加処理時などの雰囲気ガス中から不純物として持ち込まれる。酸素量の増加と共に磁歪量は低下し、機械的強度にも悪影響を及ぼす。

#### 【0039】

図4に希土類-遷移金属合金 ( $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$  合金) の酸素濃度と抗折強度との関係を示す。ここでは、最も低い酸素濃度の試料の抗折強度を100とした相対強度で酸素の影響を示した。酸素濃度の増加と共に抗折強度が低下し、酸素濃度20000ppmを境にして強度が大きく変化することができる。さらに、酸素濃度が増加すると形状を維持することができず、自己崩壊してしまう。超磁歪合金の機械的信頼性が保証できる酸素濃度は20000ppm以下であり、好ましくは15000ppm以下、さらには好ましくは10000ppm以下である。

#### 【0040】

また、合金表面が選択的に酸素により劣化しても、超磁歪材料の機械的信頼性を損うおそれがある。すなわち、合金表面に生じた酸化物層もしくは酸素リッチ層は欠陥の発生場所となるため、酸素濃度が3%を超える領域の厚みは0.05mm以下とすることが好ましい。

## 【0041】

本発明の超磁歪材料において、不可避不純物としてのフッ素および塩素の含有量はそれらの合計量で200ppm以下とすることが好ましい。フッ素や塩素は主に希土類原料から持ち込まれ、磁歪特性や機械的信頼性を阻害する不純物である。従って、このような特性低下を抑制する上で、フッ素および塩素の含有量は合計量で200ppm以下とすることが好ましい。

## 【0042】

図5に希土類一遷移金属合金 ( $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$  合金) のフッ素濃度と抗折強度との関係を示す。ここでは、最も低いフッ素濃度の試料の抗折強度を100とした相対強度でフッ素の影響を示した。酸素と同様にフッ素は機械的信頼性を損う不純物であり、フッ素濃度の増加と共に抗折強度が低下し、フッ素濃度200ppm付近を境にして強度が大きく変化していることが分かる。超磁歪材料の機械的信頼性が保証できるフッ素濃度は200ppm以下であり、好ましくは150ppm以下、さらには好ましくは100ppm以下である。

## 【0043】

本発明の超磁性材料を構成する希土類一遷移金属合金には窒素に加えて、水素、ホウ素、炭素、リンおよびケイ素から選ばれる少なくとも1種を添加してもよい。これによりキュリー温度がさらに向上する場合があるが、過度な添加は磁歪量の低下を招くため、これらの添加量は合計量で3質量%以下とすることが好ましい。水素、ホウ素、炭素、リン、ケイ素によるキュリー温度の向上効果を得る上で、これらの元素の添加量は合計量で0.0001質量%以上とすることが好ましい。

## 【0044】

本発明の超磁歪材料において、希土類一遷移金属合金の具体的な材料形態は特に限定されるものではなく、例えば一方向凝固材、単結晶材、溶湯急冷材、粉末冶金法による焼結材、等方性を有する鋳造材など、種々の合金材料を使用することが可能である。

## 【0045】

ここで、合金材料として一方向凝固材を用いる場合、材料全体の80体積%以上、より好ましくは85体積%以上、さらには90体積%以上の結晶の方位が、磁界印加

方向（磁歪利用方向）に対して、 $\{1,1,1\}$ もしくは $\{1,1,0\}$ から±30度以内に配向していることが好ましい。この際の角度範囲は±20度以内であることがより好ましく、さらに好ましくは±15度以内である。このような一方向凝固材を用いることによって、超磁歪合金の磁歪特性を良好に発揮させることができる。溶湯急冷材などにおいても、同様な結晶配向性を持たせることが好ましい。また、これら一方向凝固材、溶湯急冷材、焼結材などを用いる場合、合金材の平均結晶粒径は $15\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0046】

単結晶材の場合には、磁界印加方向（磁歪利用方向）に対する結晶の方位が、 $\{1,1,1\}$ もしくは $\{1,1,0\}$ から±30度以内に配向していることが好ましい。この際の角度範囲は±20度以内であることがより好ましく、さらに好ましくは±10度以内である。これによって、一方向凝固材と同様に、超磁歪合金の磁歪特性を良好に発揮させることができる。

#### 【0047】

超磁歪合金の結晶方位とその作用面の垂線（磁歪を利用する方向）とのなす角度は、EBSD装置(Electron Back Scattering Diffraction: 反射電子回折装置)を用い、図3(a)に示すように超磁歪合金の作用面Aおよび作用面Aと平行な複数の断面B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>…を対象として、図3(b)に示すように結晶単位で結晶方位を測定し、これらを平均した値を指すものとする。

#### 【0048】

本発明の超磁歪材料では、上記した結晶方位の方向に磁界が印加され、この方向（結晶方向）の磁歪を利用して、磁歪アクチュエータや磁歪センサなどが構成される。前述したように、本発明では温度特性と磁歪量を両立させることができ範囲の窒素を結晶格子間に侵入型に含有させ、窒素化合物として存在する窒素の量を大幅に低減しているため、良好な磁歪量と機械的信頼性などを維持した上で、例えば100°Cを超えるような環境下においても、そのような磁歪特性を十分に発揮させることが可能となる。

#### 【0049】

本発明の超磁歪材料は、例えば200ppm以上の磁歪量を有する。磁歪量は500ppm

以上であることが好ましく、さらに好ましくは700ppm以上である。また、本発明の超磁歪材料は、例えば400°C以上のキュリー温度を有している。キュリー温度は450°C以上であることがより好ましく、さらに好ましくは500°C以上である。強磁性が消失する臨界温度であるキュリー温度が高いということは、高温で使用しても優れた強磁性、すなわち磁歪特性が得られることを意味する。

#### 【0050】

本発明の超磁歪材料は、例えば以下のようにして製造することできる。

まず、希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金材料を作製する。この合金材料の作製にあたっては、引上げ法などの単結晶法、一方向凝固法、粉末冶金法、溶湯急冷法、単純な鋳造法（等方性）、あるいは薄膜プロセスなどを適用することができる。

#### 【0051】

ここで、溶湯急冷法とは液体金属（金属溶湯）を鋳造法よりも大きな冷却速度で急冷凝固させる方法である。すなわち、金属溶湯を急冷凝固することによって、結晶粒の微細化を図ったり、偏析を除去したり、溶質の固溶限度を拡大したり、準安定結晶相を形成したり、また非晶質材料を形成したりすることができる方法である。溶湯急冷法としては、ストリップキャストなどの单ロール法や双ロール法、あるいはガスマトマイズ法、遠心急冷法などを使用することができる。

#### 【0052】

上述したような希土類一遷移金属系の合金材料に対して、まず結晶成長や合金成分の均質化のための熱処理を施す。この際の熱処理温度は650～1200°Cの範囲とすることが好ましく、また熱処理は真空中や不活性ガス雰囲気などの不活性雰囲気中で実施する。上記したような温度で合金材料を熱処理し、結晶成長や合金成分の均質化を行うことによって、合金組成などに見合う良好な磁歪特性を再現性よく得ることができる。

#### 【0053】

次に、上記した熱処理後の合金材料に窒素を含有させるための窒素添加処理を施す。窒素添加工程は、例えば窒素を含む雰囲気中の熱処理、あるいは窒素を含む雰囲気中のメカニカルアロイングにより実施するが、いずれにしても窒素

添加処理は600°C以下の温度域で実施することが重要である。このような低温度域で窒素添加処理を実施することによって、添加した窒素が希土類窒化物や鉄窒化物などの窒素化合物を生成することを防ぐことができる。言い換えると、添加した窒素を合金の結晶格子間に効率よく侵入型に固溶させることができる。窒素添加処理時の雰囲気温度が600°Cを超えると、急激に窒素化合物の生成量が増大してしまう。

#### 【0054】

窒素添加工程について詳述すると、窒素添加に熱処理を適用する場合には、種々の方法により作製した希土類一遷移金属系の合金材料を、窒素を含む雰囲気中にて200~600°Cの範囲の温度で熱処理することが好ましい。熱処理条件は合金種の違い、ガスの種類、ガスの分圧などの雰囲気条件により異なるが、600°Cを超える温度で熱処理した場合には、窒素化合物の生成量が大幅に増加してしまう。一方、熱処理温度が低温であるほど窒素濃度が制御しやすいが、200°C未満の温度で処理した場合、窒素が取り込まれにくく、また合金内に侵入したとしても窒素の拡散速度が遅く、著しく処理に時間がかかることになり、実用的ではない。熱処理は反応制御が容易でかつ適度な反応速度が得られる350~550°Cの範囲の温度域で実施することがより好ましい。

#### 【0055】

窒素添加工程としての熱処理時の雰囲気は、窒素を含む雰囲気であればよい。例えば純窒素雰囲気、アンモニアガスを含む雰囲気、不活性ガスと窒素ないしはアンモニアガスを含む雰囲気、アンモニアガスと窒素を含む雰囲気、シアン化物を含む雰囲気などが挙げられる。このような窒素添加工程によって、希土類一遷移金属系の合金材料に対して0.01~2.5質量%の範囲の窒素を含有させる。

#### 【0056】

窒素添加処理としてメカニカルアロイングを適用する場合には、上述した種々の方法により作製した希土類一遷移金属系の合金材料に対して、窒素を含む雰囲気中にて600°C以下の温度域でメカニカルアロイングを施す。メカニカルアロイングとは、硬球の回転運動により金属粉末を練り合わせるように粉碎と圧着を繰り返す方法であり、この際に合金中に窒素を取り込ませることができる。このよ

うなメカニカルアロイング工程においても、雰囲気温度を600℃以下に設定することによって、窒素化合物の生成量を大幅に低減することができる。

#### 【0057】

なお、あまり大きな機械的エネルギーでメカニカルアロイングを行うと磁歪特性が損われることがあるため、印加するエネルギー量は適宜調節することが好ましい。また、メカニカルアロイングを適用した場合、材料に歪が蓄積することから、通常歪除去のための熱処理を実施する。この際の温度も600℃以下とすることが好ましい。歪除去のための熱処理は、以下に示す窒素の均質化のための熱処理で兼ねることができる。

#### 【0058】

上述した窒素添加工程において、合金内部などに局部的に窒素濃度が高い部分が生じた場合、窒素化合物の生成、結晶構造の変化などが生じるおそれがある。このため、窒素濃度の不均一を抑制するために、処理材の種類、状態に応じて、ガスの種類、ガスの圧力、ガスの混合比、窒素添加のための熱処理温度や時間、さらには以下に示す均質化のための熱処理温度や時間などを調整することが好ましい。

#### 【0059】

本発明の超磁歪材料の製造方法においては、窒素添加のための熱処理工程やメカニカルアロイング工程の後に、不活性雰囲気中にて200～600℃の温度で窒素の均質化のための熱処理工程をさらに実施することが好ましい。すなわち、単に窒素を添加しただけでは均質性に乏しく、良好な磁歪特性が得られないおそれがある。この原因である窒素の局部的濃度むらを解消するためには、窒素の拡散と歪取りのための熱処理を行うことが好ましい。具体的には、窒素添加処理を実施した後に、アルゴン雰囲気中などで均質化のための熱処理を行う。また、窒素添加工程と均質化のための熱処理工程とは交互に繰り返して行ってよい。

#### 【0060】

本発明の超磁歪材料の製造方法においては、結晶成長や合金成分の均質化のための熱処理工程と窒素添加工程、また必要に応じて窒素の均質化のための熱処理工程を経た合金材料を、さらに所望の形状に成形する工程を備えていてよい。

具体的には、熱処理および窒素添加された合金粉末、もしくは合金粉末を炭素繊維などの強化繊維と共に混合したものを金属や樹脂などのバインダで固めて成形する、また合金粉末を磁場成形した後に焼結する、合金片（フレーク材）を積層してホットプレスするなど、種々の成形法を適用することができる。

#### 【0061】

なお、合金組成や製造工程などに基づいて、合金材料の表面が選択的に酸素により劣化した場合には、このような酸化層（劣化層）の厚みが0.05mm以下となるように加工などを施すことが好ましい。

#### 【0062】

また、本発明の超磁歪材料は、薄膜プロセスを用いて成形した磁歪合金薄膜に窒素を含有させたものであってもよい。このような窒素含有の磁歪合金薄膜もキュリー温度が高く良好な磁歪特性を示す。薄膜プロセスとしては、通常のスパッタ法に加えて、蒸着法、フラッシュ法、イオンビームスパッタ法などが挙げられる。また、成膜中に窒素ガスを導入したり、成膜後に窒素添加処理を行うことによっても、所望の薄膜を得ることができる。

#### 【0063】

本発明の超磁歪材料は、探査、土木・建築、精密機械、産業機械、電気・電子、資源・エネルギー、航空・宇宙・自動車、医療などの多岐にわたる分野での利用が期待されるものである。

#### 【0064】

例えば、探査分野においては油田や漏水のための地中探査、海洋調査のための海洋トモグラフィや潜水艦探索用のソナー（音波航行測距装置）、土木・建築分野においてはビルの耐震や半導体製造装置の防振といったアクティブ防振、騒音対策用のアクティブ防音、精密機械分野においてはカメラのオートフォーカス、光学ミラーの位置決め、リニアモータ、産業機械分野においては精密位置決め用のマイクロポジショナ、ロボットアームの駆動、超音波洗浄器、アクティブ防振、液送ポンプ、電気・電子分野においては音響スピーカ、弾性波フィルタ素子、携帯電話などの振動子、磁気ヘッド用の微調アクチュエータ、資源・エネルギー分野においては発電、航空・宇宙・自動車分野においては燃料噴射装置、高速バ

ルブ、ロック機構、可変ロータブレード、ノックセンサ、トルクセンサ、医療分野においては補聴器や生態用マイクロポンプなどの用途が期待される。

#### 【0065】

これらの用途の中でも、本発明の超磁歪材料を使用したデバイスは、主にアクチュエータとセンサに大別される。すなわち、本発明の超磁歪材料は、磁歪アクチュエータの駆動部、もしくは磁歪センサのセンサ部などとして使用される。このように、本発明の磁歪アクチュエータおよび磁歪センサは、駆動部もしくはセンサ部として本発明の超磁歪材料を具備するものである。

#### 【0066】

本発明の超磁歪材料をアクチュエータに使用する場合には、希土類元素として主にTbが用いられる。アクチュエータの具体例としては、自動車などの内燃機関に用いる燃料噴射弁、油圧部品、スピーカやマイクロホンのような音響装置、工作機械、精密位置決め装置などが挙げられる。また、センサに使用する場合には、希土類元素として主にSmが用いられる。センサの具体例としては、歪センサ、トルクセンサ、振動センサ、加速度センサなどが挙げられる。

#### 【0067】

特に、本発明の超磁歪材料を用いた燃料噴射弁は有用である。自動車用エンジンに用いられる燃料噴射弁には150~200°Cという耐熱性が要求される。このため、これまで印加電圧に応じて体積変化する圧電素子が主として用いられてきたが、圧電素子だと1000V程度の電圧が必要とされることから昇圧機構が必要であった。これに対して、本発明の超磁歪材料を用いた場合には、上記したような高温環境下でも超磁歪特性が発揮されるばかりでなく、数V程度の電圧しか必要としないため、昇圧機構が不要となるというような効果を得ることもできる。

#### 【0068】

##### 【実施例】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

#### 【0069】

##### 実施例1

まず、 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金材を一方向凝固法で

作製し、900°Cの均質化熱処理を行った後、 $10 \times 5 \times 3\text{mm}$ の寸法の試験片を切出した。この試験片に窒素ガス雰囲気中にて480°C、530°Cおよび580°Cの各温度で4時間の窒素添加処理を施し、さらにそれぞれ同温度でのアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。これら一方向凝固材の結晶配向性は、90体積%以上の結晶の配向方向が{1,1,0}から±20度以内の角度にあった。

#### 【0070】

上記した窒素添加処理後の各合金材（一方向凝固材）の窒素含有量をRECO分析により測定したところ、それぞれ0.1質量%、1.0質量%、1.5質量%であった。また、各合金材中の侵入型で固溶している窒素量（平均値）をEPMAにより測定したところ、それぞれ0.099質量%、0.99質量%、1.47質量%であった。さらに、X線回折により窒化物の有無を確認したところ、窒素含有量（総窒素量）が1.5質量%の試料では窒化物の生成が確認されたが、上記した総窒素量から固溶窒素量を差し引いた値から、窒化物に含まれる窒素量は総窒素量に対する比率（質量比）が0.02と僅かであった。

#### 【0071】

次に、上記した各窒素添加処理材と未処理の合金材（比較材）の室温での磁歪値を比較したところ、各窒素添加処理材の磁歪値は未処理材に対してそれぞれ97%、58%、55%であった。また、窒素添加処理材のX線回折を実施したところ、格子定数に若干の変化が見られるものの、未処理材と同等の回折パターンを示していることが確認された。

#### 【0072】

また、窒素添加処理材（総窒素量が1.4質量%の試料）と未処理の比較材の磁化を昇温しながら測定し、磁化の温度変化を比較した。図1にその結果を示す。図1から明らかなように、未処理の比較材は300°Cで磁化が室温での値の10%以下の値となっているのに対して、窒素添加処理材では室温での値に対し300°Cで30%以上の磁化が維持されていた。300°Cまでの磁化の温度に対する変化率（温度係数）は、未処理の比較材に対して窒素添加処理材では約1/2であった。なお、単結晶材や粉末冶金材でも同様の効果が認められた。

#### 【0073】

また、上記と同様のプロセスで、表1にそれぞれ組成を示す合金材に窒素添加処理を施し、これらの磁歪特性とキュリー温度を測定した。これらの結果を表1に併せて示す。

【0074】

【表1】

No	組成(原子比)	窒素含有量 重量%	磁歪特性 (ppm)	キュリー温度
1	Tb <sub>0.5</sub> Dy <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>1.95</sub>	1.5	630	530°C以上
2	Tb <sub>0.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> Fe <sub>2.1</sub>	0.1	500	500°C以上
3	Tb <sub>0.27</sub> Dy <sub>0.77</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.05</sub> Zn <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub>	2	650	550°C以上
4	Tb <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.6</sub> Ho <sub>0.1</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.05</sub> Al <sub>0.05</sub> ) <sub>1.9</sub>	0.5	580	500°C以上
5	Tb <sub>0.4</sub> Dy <sub>0.4</sub> Ho <sub>0.1</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.02</sub> Cr <sub>0.08</sub> ) <sub>1.7</sub>	1.5	500	530°C以上
6	Tb <sub>0.2</sub> Nd <sub>0.1</sub> Dy <sub>0.7</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.05</sub> Zr <sub>0.05</sub> ) <sub>1.7</sub>	2.5	480	550°C以上
7	Tb <sub>0.4</sub> Pr <sub>0.1</sub> Dy <sub>0.5</sub> (Fe <sub>0.6</sub> Co <sub>0.4</sub> ) <sub>2.2</sub>	2	600	540°C以上
8	Tb <sub>0.6</sub> Ho <sub>0.4</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.06</sub> Ni <sub>0.02</sub> Mo <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub>	1	480	520°C以上
9	Tb <sub>0.6</sub> Pr <sub>0.4</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.06</sub> Ni <sub>0.02</sub> Ta <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub>	2.2	480	530°C以上
10	Tb <sub>0.6</sub> Ho <sub>0.3</sub> Pr <sub>0.3</sub> (Fe <sub>0.98</sub> Nb <sub>0.02</sub> ) <sub>1.8</sub>	0.3	500	500°C以上
11	Tb <sub>0.3</sub> Sm <sub>0.1</sub> Dy <sub>0.6</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Mo <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.05</sub> ) <sub>1.9</sub>	1	610	500°C以上
12	Sm <sub>0.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Ni <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub>	1.2	-660	510°C以上
13	Sm <sub>0.9</sub> Er <sub>0.05</sub> Pm <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> ) <sub>1.95</sub>	0.6	-600	500°C以上
14	Sm <sub>0.9</sub> Ho <sub>0.05</sub> Pm <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.95</sub> Ta <sub>0.05</sub> ) <sub>1.9</sub>	2	-600	520°C以上
15	Sm <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.8</sub> Mn <sub>0.1</sub> Ge <sub>0.1</sub> ) <sub>1.7</sub>	0.01	-580	500°C以上
16	Sm <sub>0.95</sub> Er <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> ) <sub>1.8</sub>	1	-600	510°C以上
17	Sm <sub>0.95</sub> Pm <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> ) <sub>1.8</sub>	0.8	-650	500°C以上
18	Sm <sub>0.95</sub> Ho <sub>0.05</sub> (Fe <sub>0.98</sub> W <sub>0.02</sub> ) <sub>2</sub>	1	-600	580°C以上

表1から明らかなように、上記した実施例1の合金(No1)と同様に、試料No2～No18の各超磁歪合金についても、改善された磁歪特性および高いキュリー温度が得られた。

## 【0075】

## 比較例1

実施例1と同じ試験片に対して、窒素ガス雰囲気中にて620°Cで窒素添加処理を施した後、530°Cのアルゴン雰囲気中で均質化熱処理を行った。窒素添加処理後の合金材の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.6質量%、固溶窒素量の平均値は2.2質量%であった。さらに、X線回折から窒化物の生成が確認され、この窒化物に含まれる窒素量は総窒素量に対する比率が0.15であった。

## 【0076】

この比較例1による材料の室温での磁歪特性を測定したが、超磁歪特性は示さなかった。さらに、X線回折の結果から、未処理材から結晶構造が変ってしまっていることが確認された。

## 【0077】

## 比較例2

実施例1と同じ試験片に対して、窒素ガス雰囲気中にて530°Cで24時間の窒素添加処理を施した後、530°Cのアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。窒素添加処理後の合金材の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.65質量%、固溶窒素量の平均値は2.39質量%であった。さらに、X線回折から窒化物の生成が確認され、この窒化物に含まれる窒素量は総窒素量に対する比率が0.1であった。この比較例2による材料の室温での磁歪特性を測定したところ、磁歪量は未処理材の14%まで低下していた。

## 【0078】

## 実施例2

等方性の磁歪材料として SmFe<sub>2</sub>組成の合金材を通常の鋳造法にて作製し、この合金材を900°Cの均質化熱処理を行った後、10×5×3mmの寸法の試験片を切出した。この試験片に窒素ガス雰囲気中にて500°Cの温度で4時間の窒素添加処理を施し、さらに同温度のアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。窒素添加処理後の合金材の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実

施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は1.4質量%、固溶窒素量の平均値は1.37質量%であった。これらの値から窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率を求めたところ、質量比で0.02であった。

#### 【0079】

上記した窒素添加処理材と未処理の合金材（比較材）の室温での磁歪値を比較したところ、窒素添加処理材の磁歪値は未処理材に対して123%であった。また、窒素添加処理材のX線回折を実施したところ、格子定数に若干の変化が見られるものの、未処理材と同等の回折パターンを示していることが確認された。

#### 【0080】

次に、窒素添加処理材と未処理の比較材の磁化の温度変化を昇温しながら比較し、キュリー温度を求めた。その結果、未処理材は400°Cで磁化が室温での値の2.5%以下の値となったのに対して、窒素添加処理材では室温での値に対し400°Cで4.5%以上の磁化が維持されていた。300°Cまでの磁化の温度に対する変化率（温度係数）は、未処理材に対して窒素添加処理材では約1/2であった。

#### 【0081】

#### 実施例3

実施例1と同じ試験片に、窒素ガス雰囲気中にて530°Cで4時間の窒化処理を行った後、同温度のアルゴン雰囲気中でそれぞれ0時間、2時間、4時間、7時間、10時間の均質化熱処理を行った。これら各試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量はそれぞれ1.1質量%、1.08質量%、1.03質量%、1.02質量%、1.0質量%、固溶窒素量の平均値は1.08質量%、1.06質量%、1.01質量%、1.00質量%、0.98質量%であった。これらの値から窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率を求めたところ、それぞれ質量比で0.02、0.02、0.02、0.02、0.02であった。

#### 【0082】

次に、上記した各試料中の固溶窒素量の平均値に対するばらつきをEPMAにより測定した。測定試料は長手方向に2等分し、3mmの寸法方向にEPMAによる線分析を試料表面から中心部にかけて実施した。固溶窒素量の平均値に対するばらつきは、それぞれ38%、31%、23%、15%、5%であった。これら各試料の常温での

磁歪量は未処理材に対してそれぞれ5%、18%、33%、45%、55%であった。これらの測定結果から、固溶窒素量の平均値に対するばらつきは30%以内とすることが好ましいことが分かる。

## 【0083】

## 実施例4

実施例1と同じ試験片に、窒素雰囲気中にて480°Cで48時間の窒化処理を行った後、同温度のアルゴン雰囲気中で均質化熱処理を行った。この試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.3質量%、固溶窒素量の平均値は2.3質量%であった。また、X線回折で見る限り窒化物の生成は確認されなかった。この試料の常温での磁歪量は未処理材に対して27%であった。また、キュリー温度は750°Cであった。

## 【0084】

## 実施例5

実施例1と同じ試験片に、アンモニア／窒素混合ガス（体積比：1/20）の雰囲気中にて420°Cで2時間の窒化処理を行った後、480°Cの真空中で10時間の均質化熱処理を行った。この試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は2.0質量%、固溶窒素量の平均値は1.99質量%であった。また、この合金材は水素を0.01質量%含むものであった。この試料の常温での磁歪量は未処理材に対して27%であった。また、キュリー温度は700°Cであった。

## 【0085】

## 実施例6

実施例1と同じ試験片に、窒素／アルゴン混合ガス（体積比：5/1）の雰囲気中にて530°Cで5時間の窒化処理を行った後、530°Cのアルゴン雰囲気中で10時間の均質化熱処理を行った。この試料の窒素含有量（総窒素量）と固溶窒素量（平均値）を、実施例1と同様にして測定したところ、総窒素量は1.7質量%、固溶窒素量の平均値は1.5質量%であった。この試料の常温での磁歪量は未処理材に対して42%であった。また、キュリー温度は650°Cであった。

## 【0086】

## 実施例7

$\text{SmFe}_x$  ( $x = 1.5 \sim 2.5$ ) という組成の合金薄片を、ロール周速5~50m/秒、ノズル径0.5~1.0mmの条件下で単ロール溶湯急冷法にて作製した。作製した薄片の結晶粒径は10nm~200μmであった。この合金薄片を700~900°Cで均質化熱処理した後、500°Cの窒素雰囲気中にて窒素添加処理を行い、さらに106μm以下に粉碎した。

## 【0087】

次に、上記した窒素添加処理後の合金粉末と液状エポキシ樹脂とを、溶媒で希釈した状態で混合・混練した後、真空容器内で溶媒を揮発させた。この混合物を圧縮成形した後、150°Cで樹脂を硬化させることによって、体積比で78%の密度を有する圧粉体を得た。

## 【0088】

通常の铸造法で作製したものに比べて磁歪値が飽和するのに必要な磁界の大きさが最大で50%改善できることが確認された。なお、結晶粒径が15μm以上の場合、均質化処理に時間がかかることと、磁歪値が飽和するのに必要な磁界の大きさを改善効果が著しく小さくなることが確認された。

## 【0089】

## 実施例8

$\text{SmFe}_x$  ( $x = 1.5 \sim 2.5$ ) という組成の合金インゴットを铸造法にて作製した。この合金材を900°Cで均質化熱処理した後、ジェットミルにて10μm以下に粉碎した。圧粉成形を行い、アルゴン雰囲気にて焼結を行った。得られた焼結体を500°Cの窒素雰囲気にて窒化したところ、通常の铸造法で作製したものとほぼ同等の磁歪特性となった。窒化に要する時間が通常の铸造法で作製したもの約70%程度でよいことが確認された。

## 【0090】

また、 $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.7}\text{Fe}_2$ 合金のように磁気異方性を高めた合金粉末をベースに、目的組成となるようにその他の原料を混合した後、磁場配向成形および焼結により配向度を高めた合金でも同様の効果が認められた。

## 【0091】

## 実施例9

$\text{SmFe}_x$  ( $x = 1.5 \sim 2.5$ ) という組成の合金インゴットを鋳造法にて作製した。この合金材を900°Cで均質化熱処理した後、ハンマーミルにより $250\mu\text{m}$ 以下に粉碎した。得られた粉末を500°Cの窒素雰囲気にて窒化した後、この粉末と液状エポキシ樹脂とを溶媒で希釈した状態で混合・混練した後、真空容器内で溶媒を揮発させた。この混合物を圧縮成形した後、150°Cで樹脂を硬化させ、体積比で83%の密度の圧粉体を得た。磁歪値は通常の鋳造法で作製したものとの75%であった。

## 【0092】

## 実施例10

鋳造法にて作製した  $\text{SmFe}_x$  ( $x = 1.5 \sim 2.5$ ) という組成の合金インゴットを $250\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎した後、アンモニアガス／窒素混合ガス中でメカニカルアロイニングを行い、 $10\mu\text{m}$ 以下の粉末を得た。得られた粉末にアルゴン雰囲気中で歪取り熱処理を行った。熱処理後の総窒素量は0.5質量%、固溶窒素量の平均値は0.485質量%であった。これらの値から求めた窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.03であった。実施例9と同様にして圧粉体を作製したところ、磁歪値は通常の鋳造法で作製したものとの58%であった。

## 【0093】

## 実施例11

$\text{Tb}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}(\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_{1.95}$ 組成の合金薄片（厚み $100 \sim 300\mu\text{m}$ ）をストリップキャスト法と呼ばれる単ロール式の溶湯急冷法により作製した。得られた薄片はロール接触面に僅かにチル晶が生じていたが、主体は厚み方向に伸びる柱状晶からなっていた。この薄片を $10\text{mm}$ 以下の大きさに裁断し、これをホットプレスの型の中に厚み方向に積層した。1000°Cで熱間成形して、直径 $10\text{mm}$ 、長さ $20\text{mm}$ の円柱状試料を作製した。

## 【0094】

上記した円柱状試料を800°Cで均質化熱処理した後に磁歪値を測定したところ、ほぼ一方向凝固材と同等の値を示した。次に、これを窒素ガス雰囲気中にて480°Cで窒素添加処理を行った後、同温度のアルゴン雰囲気中で均質化熱処理した

。窒素添加処理後の総窒素量は1.5質量%、固溶窒素量の平均値は1.47質量%であった。これらの値から求めた窒化物として存在する窒素量の総窒素量に対する比率は0.02であった。

## 【0095】

次に、上述した窒素添加処理処理材の室温での磁歪値を未処理材と比較して調べたところ、窒素添加処理処理材は未処理材の72%であった。また、キュリー温度は750°Cであった。

## 【0096】

## 実施例12

$Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$ および $SmFe_2$ という組成の合金に、それぞれ溶解時にSiを1.8質量%添加し、ガスマトマイズ法にて粉末を作製した。これらの粉末を均質化熱処理した後、480°Cで窒素添加処理を行い、さらに均質化処理を行い、得られた粉末を樹脂で圧粉成形した。Si無添加のものと比べ飽和に必要な磁界が、 $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$ 合金材で15%、 $SmFe_2$ で23%小さく済むことが確認された。

## 【0097】

次に、Si添加量を2.8質量%としたが、飽和に必要な磁界に対する改善効果は僅かに上昇するものの磁歪量そのものの減少が著しく、実用的には3質量%程度の添加が限度であることが確認された。飽和に必要な磁界に対する同様の改善効果がC、P、Bの添加でも確認された。

## 【0098】

## 実施例13

一方向凝固法で作製した $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$ という組成の合金の窒素含有量（総窒素量）と、合金の晒されている温度による磁歪量の変化を調べた。その結果を図2に示す。図2から明らかなように、窒素含有量が2.5質量%を超えると、また温度が低すぎても磁歪量が低く、実際の使用に耐えられないものとなってしまうことが分かった。本発明で規定した温度範囲および好ましい窒素含有量範囲であれば適正な磁歪量が得られることが分かった。

## 【0099】

### 実施例14

TbFe<sub>2</sub>組成の合金ターゲットを作製し、高周波マグнетロンスパッタ法にてガラス基板およびポリアミド製歪みゲージ上に成膜した。スパッタ条件は、投入電力100～500W、Ar圧力0.1～6.5Pa、厚さ0.1～5μmとした。成膜中に窒化させたものについては、N<sub>2</sub>圧力 $1 \times 10^{-3}$ ～1Paの範囲で最適化させた。ガラス基板上の未窒化膜については、窒素雰囲気中で500℃の温度で窒化した。

#### 【0100】

両者共に、未窒化膜に対して窒化させたガラス基板上の試料では、VSMによる熱磁気測定でのキュリー温度が500℃以上になり、Fe相の析出に伴う磁化の増大も観測された。また、成膜中に窒化させた歪みゲージ上の磁歪薄膜について、電磁石を用いて磁歪特性を測定したところ、未窒化膜に対して約1.5倍良好な特性を得た。

#### 【0101】

ガラス基板上の窒化磁歪薄膜を用いて、駆動および検出用の平面コイルを膜上に設けた構造の素子を作製して、磁気弾性波の遅延特性を電磁石中で測定したところ、最大で50Oeのバイアス磁界で約20%の音速変化が得られた。

#### 【0102】

### 実施例15

非磁性鋼で作製したパイプの表面全周に、SmFe<sub>2</sub>組成の薄膜をスパッタ法により形成した。これを450℃で窒素添加および均質化の熱処理を行った。4輪自動車のプロペラシャフトを前後に切断し、切断された間にこのパイプをトルク検出チューブとして挿入、溶接し、さらに防錆のための樹脂コーティングを施した。非接触でトルク検出チューブの回りにコイルを配した。透磁率の変化から発生したトルクを直線性よく検出できることが確認された。併せて温度による出力の変化が小さいことも確認された。

#### 【0103】

### 実施例16

内燃機関のノッキングセンサーを以下の構成で試作した。直径5mm、長さ5mmの円柱状の窒化したSmFe<sub>2</sub>合金にコイルを巻き、エンジンブロックへの取付ネ

ジを有する非磁性鋼製ケースに入れ、スプリングを使って固定した。エンジンブロックの各所にこれを取り付け、温度と出力を計測した。窒化していない超磁歪材の場合、100°C付近で出力が著しく減少してしまうのに対して、窒化した超磁歪材の場合、200°C付近でも十分に検出可能な出力を示した。

#### 【0104】

#### 実施例17

窒素を0.7質量%添加した $Tb_{0.5}Dy_{0.5}(Fe_{0.9}Mn_{0.1})_{1.95}$ という組成の合金および窒素無添加の合金をアクチュエータとする油圧比例制御バルブを作製し、温度特性を比較した。油温が100°Cまではいずれのバルブも正常に作動したが、窒素無添加の場合100°Cを超えると動作しなくなったのに対して、窒素添加の場合は180°Cでも問題なく作動した。

#### 【0105】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、希土類-遷移金属系合金に対して窒素を有効に侵入型で固溶させ、窒素化合物の生成量を大幅に抑制しているため、良好な磁歪特性や機械特性を維持しつつ、キュリー温度を再現性よく高めることができ、これによって高いキュリー温度と優れた磁歪特性の両方を兼ね備えた超磁歪材料を提供することが可能となる。このような本発明の超磁歪材料を用いた磁歪アクチュエータおよび磁歪センサによれば、高温環境下での特性や信頼性を大幅に高めることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の超磁歪材料の温度と磁化の関係を窒素無添加の合金材と比較して示すグラフである。

【図2】 窒素含有量が異なる各超磁歪材料の温度による磁歪量の変化を示すグラフである。

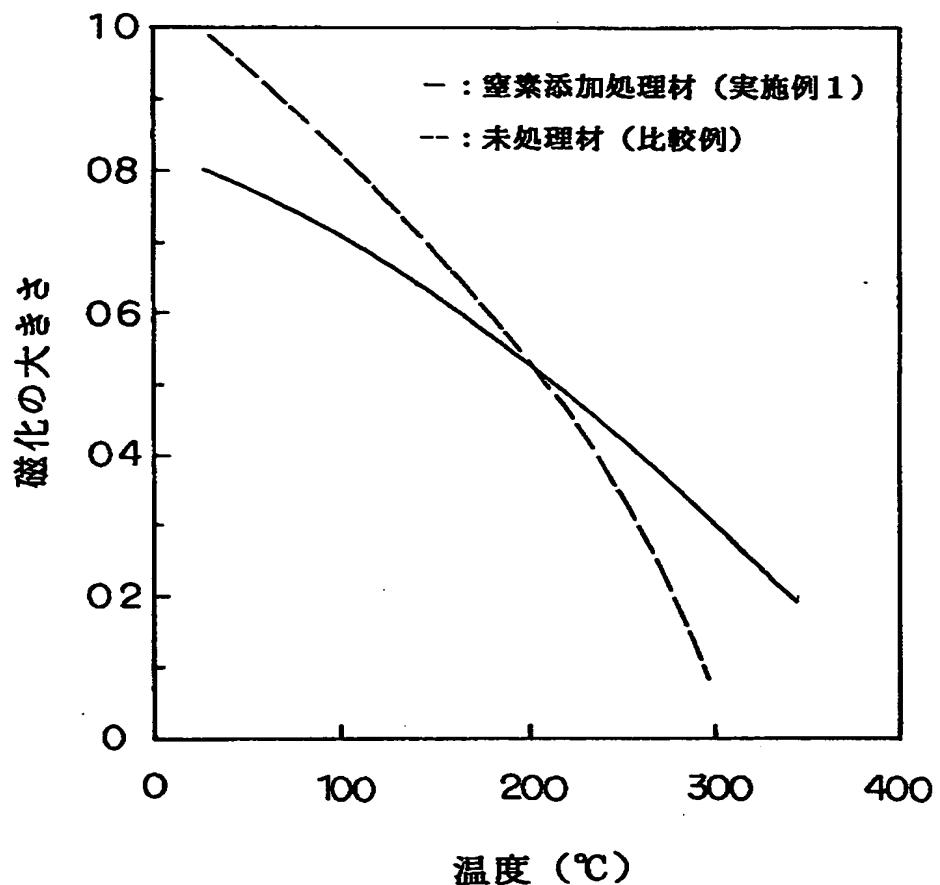
【図3】 超磁歪合金の結晶方位と作用面の垂線（磁歪を利用する方向）とのなす角度を測定する方法を説明するための図である。

【図4】 超磁歪材料の酸素濃度と抗折強度との関係を示す図である。

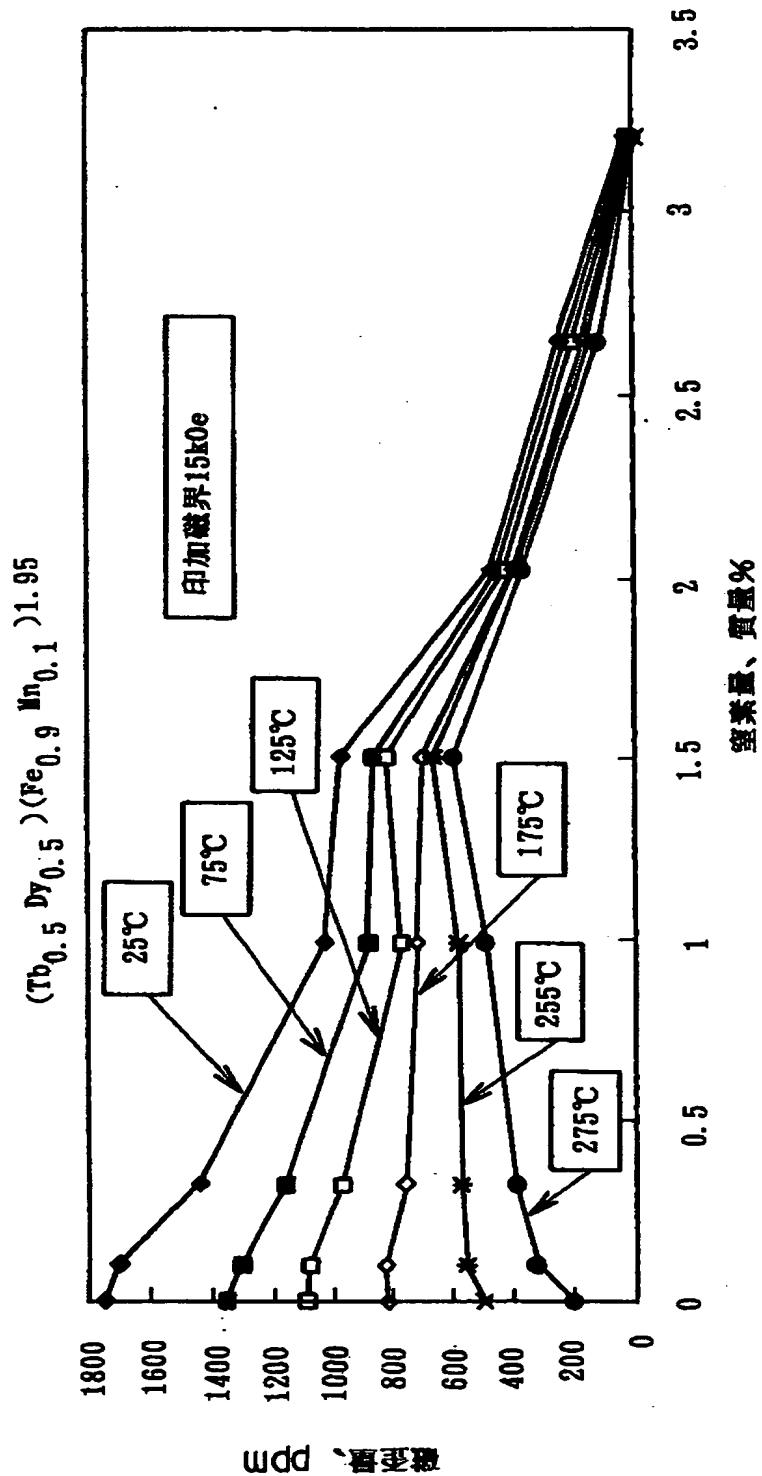
【図5】 超磁歪材料のフッ素濃度と抗折強度との関係を示す図である。

【書類名】 図面

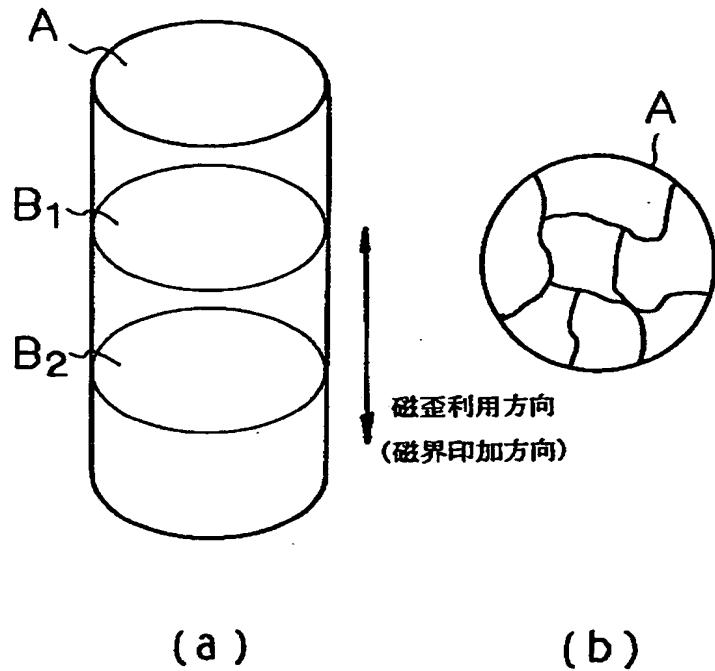
【図1】



【図2】



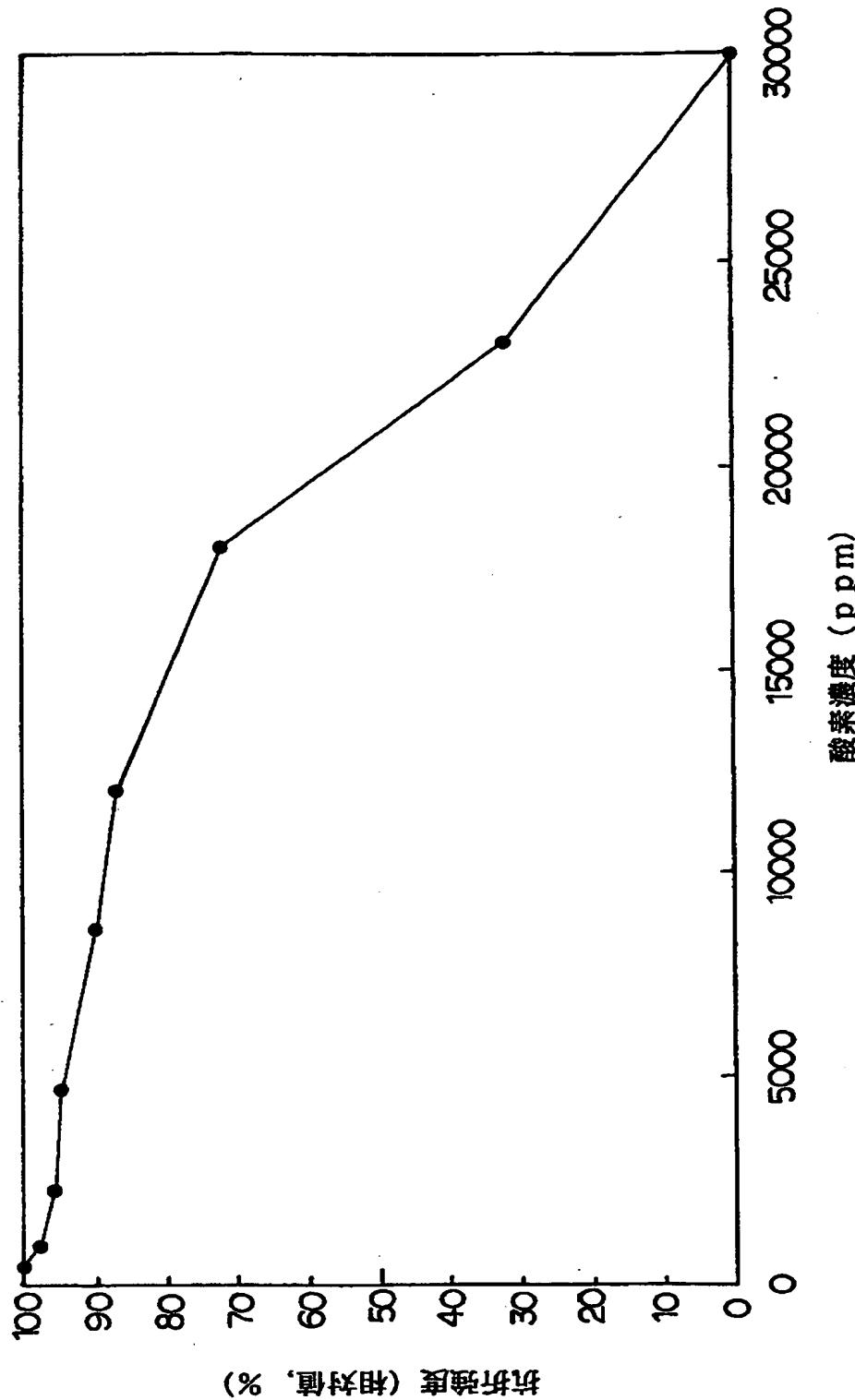
【図3】



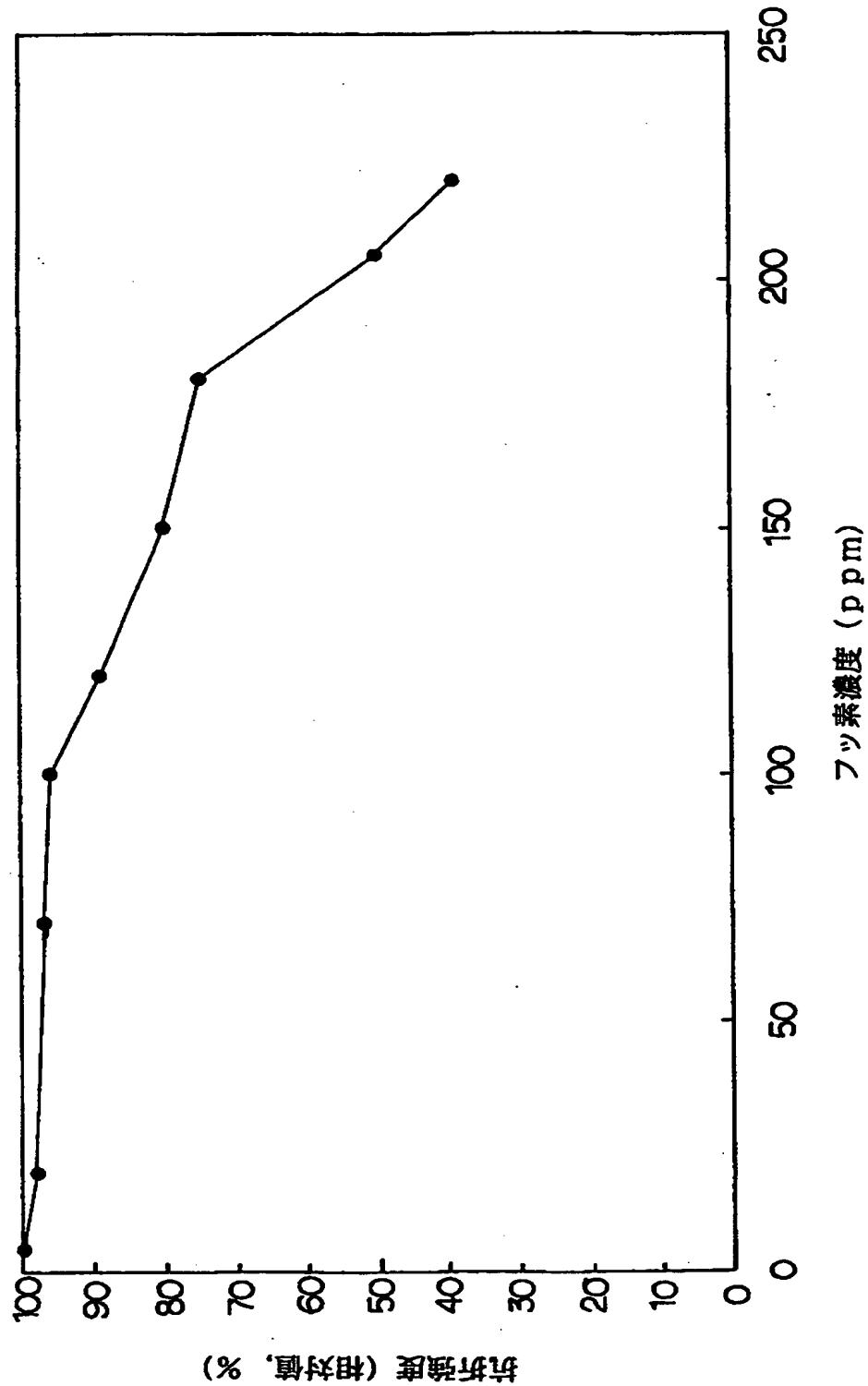
(a)

(b)

【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類-遷移金属系合金を用いた超磁歪材料において、合金中に窒素を有効に侵入型で含有させることによって、良好な磁歪特性や機械特性を維持しつつ、キュリー温度を再現性よく高める。

【解決手段】 希土類元素と遷移金属元素とを主成分とする合金からなり、かつ合金中に窒素を侵入型に含有させた超磁歪材料である。窒素は合金に対して0.01～2.5質量%の範囲で含有させる。窒素添加処理は600℃以下の温度域で実施する。そして、合金中に存在する窒素化合物に含まれる窒素量を、合金中の総窒素量に対する比率が質量比で0.05以下となるように低減する。添加した窒素の大半は合金の結晶格子間に侵入型で固溶する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000003078]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

氏 名 株式会社東芝